



中华人民共和国国家标准

GB/T 24577—2009

热解吸气相色谱法测定 硅片表面的有机污染物

Test methods for analyzing organic contaminants on silicon
wafer surfaces by thermal desorption gas chromatography

2009-10-30 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

标准资料网 www.PV265.com

前 言

本标准修改采用 SEMI MF 1982-1103《热解吸附气相色谱法评估硅片表面有机污染物的方法》。本标准对 SEMI MF 1982-1103 格式进行了相应调整。为了方便比较,在资料性附录 B 中列出了本标准章条和 SEMI MF 1982-1103 章条对照一览表。并对 SEMI MF 1982-1103 条款的修改处用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。

本标准与 SEMI MF 1389-0704 相比,主要技术差异如下:

——去掉了“目的”、“关键词”;

——将实际测试得到的单一试验室的精密度结果代替原标准中的精度和偏差部分,并将原标准中的精度和偏差部分作为资料性附录 A。

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会提出。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会归口。

本标准起草单位:信息产业部专用材料质量监督检验中心、中国电子科技集团公司第四十六研究所。

本标准主要起草人:王奕、褚连青、李静。

热解吸气相色谱法测定 硅片表面的有机污染物

1 范围

- 1.1 本标准规定了硅片表面的有机污染物的定性和定量方法,采用气质联用仪或磷选择检测器或者两者同时采用。
- 1.2 本标准描述了热解吸气相色谱仪(TD-GC)以及有关样品制备和分析的相关程序。
- 1.3 本标准的检测限范围取决于被检测的有机化合物,比如碳氢化合物($C_8 \sim C_{28}$)的检测范围就是 $10^{-12} \text{ g/cm}^2 \sim 10^{-9} \text{ g/cm}^2$ 。
- 1.4 本标准适用于硅抛光片和有氧化层的硅片。
- 1.5 本标准中包含了两种方法。方法 A 适用于切割后的硅片,方法 B 则适用于完整的硅片。两种方法的不同点在第 7 部分中有详细描述。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ASTM D6196 吸附剂的选择和取样/热解吸分析程序检测空气中的挥发性有机物

3 术语、定义和缩略语

下列术语和定义及缩略语适用于本标准。

3.1 术语和定义

3.1.1

空白晶片 blank wafer

一片经过热处理但未吸收任何有机污染物的硅片。

3.2 缩略语

AED——atomic emission detector 原子发射检测器

C16——n-hexadecane, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ 正十六烷

FID——flame ionization detector 火焰离子化检测器

FPD——flame photometric detector 火焰光度检测器

GC——gas chromatography 气相色谱

MS——mass spectrometer 质谱

NPD——nitrogen/phosphorus thermionic ionization detector 氮磷检测器

TBP——tributyl phosphate, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ 磷酸三丁酯

TCEP——tris(2-chloroethyl) phosphate, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ 磷酸三(2-氯乙基)酯

TD——thermal desorption 热解吸

4 方法概要

4.1 方法 1

4.1.1 解吸和气相色谱检测方法

在硅片解吸炉中,硅片表面易挥发的有机污染物被释放出来,然后被吹扫到一个热解吸试样管中。加热热解吸试样管,有机污染物被释放出来后用氦气吹扫到冷阱。富集结束时,迅速加热冷阱,使经过富集的有机物样品进入色谱柱。样品经过色谱柱被分离和洗提。然后一部分进入磷选择检测器,另一部分进入质谱。空白晶片在快速退火装置或是马弗炉中用氦气吹扫至不含任何有机污染物。

4.1.2 污染物的定性检测方法

对于个别未知化合物的定性采用与已知化合物保留时间比较是否相符合的方法。但是在一根色谱柱上保留时间相同不足以证明它们就是同一种物质。更精确的方法是采用质谱法,通过比较已知化合物碎片的质谱谱库来定性。

4.1.3 污染物的定量检测方法

有机物总量是通过所有峰的积分面积的总和和加入的标准物质-正十六烷的峰面积之比计算而得的。样品中有机磷总量是通过比较样品和标准物质 TCEP 或 TBP 的磷离子选择检测器的信号积分计算而得的。标准的指定范围是周期性测量的,报告中应该同时包括空白晶片的数据。

4.2 方法 2

4.2.1 解吸和气相色谱检测方法

在石英加热室中,硅片表面易挥发的有机污染物被释放出来,然后被吹扫到一个玻璃的热解吸试样管中。加热热解吸试样管,有机污染物被释放出来后用氦气吹扫到冷阱。富集结束时,迅速加热冷阱,使经过富集的有机物样品进入色谱柱。样品经过色谱柱被分离和洗提。然后一部分进入磷选择检测器,另一部分进入质谱。空白晶片在快速退火装置或是马弗炉中用氦气吹扫至不含任何有机污染物。

4.2.2 污染物的定性检测方法

对于个别未知化合物的定性采用与已知化合物保留时间比较是否相符合的方法。在一根色谱柱上保留时间相同不足以证明它们就是同一种物质。更精确的方法是采用质谱法,通过比较已知化合物碎片的质谱谱库来定性。

4.2.3 污染物的定量检测方法

有机物总量是通过所有峰的积分面积的总和和加入的标准物质-正十六烷的峰面积之比计算而得的。样品中有机磷总量是通过比较样品和标准物质 TCEP 或 TBP 的磷离子选择检测器的信号积分计算而得的。标准的指定范围是周期性测量的,报告中应该同时包括空白晶片的数据。

5 干扰因素

5.1 氮磷检测器能同时用于含磷和氮化合物的检测。采用该设备时,有机磷总量的数据中应该扣除含氮化合物的含量。采用质谱法可以确定化合物中是否含有磷或者氮。

5.2 热解吸试样管应采用惰性的不锈钢、玻璃或者石英。吸收介质可以采用活性碳、石墨和聚 2,6-二苯基-对氧化亚苯等。

5.3 在做定性分析时,对未知化合物的定性采用与已知化合物保留时间比较是否相符合的方法。但是在一根色谱柱上保留时间相同不足以证明它们就是同一种物质。更精确的方法是采用质谱法,通过比较已知化合物碎片的质谱谱库来定性。

6 测量仪器

6.1 方法 1

6.1.1 气相色谱仪

配有能适用于较大范围有机物分离的毛细管分离柱,与质谱或者磷离子选择测试仪联用,或者两者兼而有之的气相色谱仪。例如磷离子选择检测器是火焰光度检测器和原子发射检测器。氮磷热电离子检测器对含氮化合物同样有效。

6.1.2 热解吸试样管

具有吸收介质的不锈钢管,用来吸收试样并且将其释放到热解吸池中。

6.1.3 热解吸池

用来吸收热解吸试样管释放出来的有机物。热解吸池通过加热的传输线与气相色谱相连,传输线温度为 225 °C 或以上。

6.1.4 热退火装置

马弗炉,用来制备空白晶片(见 7.1.1.2)。

6.1.5 可控温晶片解吸炉

用来存放和加热晶片解吸管。

6.1.6 晶片解吸管

规格为外径 12.7 mm、内径 9.53 mm、长 254 mm 的不锈钢管,用来从切割后的晶片上释放有机物。更大的管子用于更大的晶片或是提高检测的灵敏度,如图 1 所示。

6.1.7 分析天平

6.1.8 石英盘和碳化物划线器

用来划开晶片。

6.1.9 快速接口

用来连接氮气和晶片解吸管。

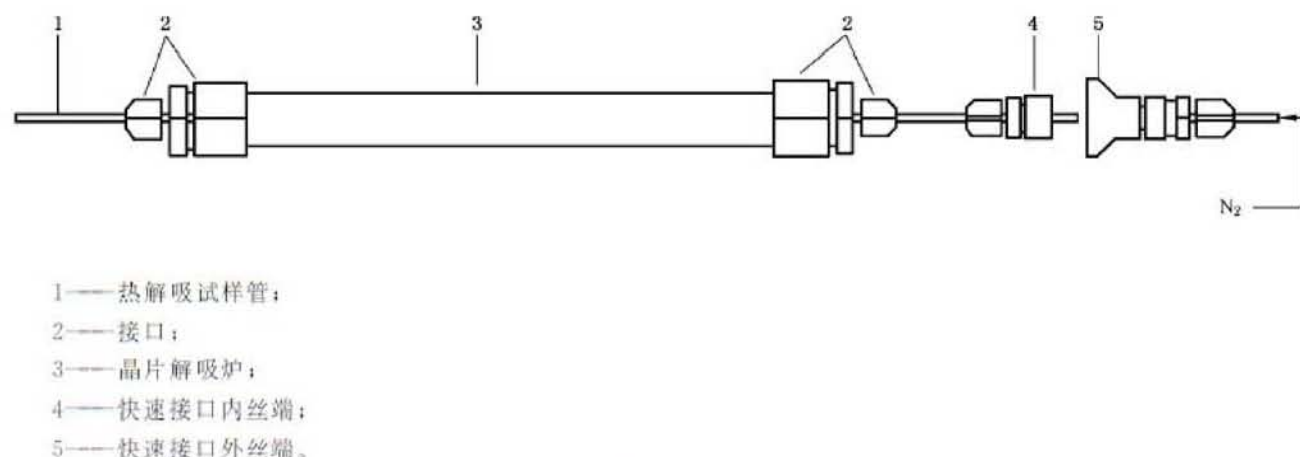


图 1 晶片解吸装置示意图

6.2 方法 2

6.2.1 气相色谱仪

同 6.1.1。

6.2.2 石英室单元

用来释放晶片表面的有机物,并将有机物传送到一个玻璃的热解吸管中,也可用于空白晶片的吹扫,如图 2 所示。

6.2.3 玻璃热解吸管

装有吸收介质的玻璃管,用于吸收有机物并将有机物传输到冷阱。有一些吸收介质可以被用来吸收硅片表面释放的有机物,比如,活性炭、石墨和聚 2,6-二苯基-对氧化亚苯。

6.2.4 冷阱

用来富集从热解吸管中释放的有机物,并通过快速升温将有机物释放到气相色谱中。

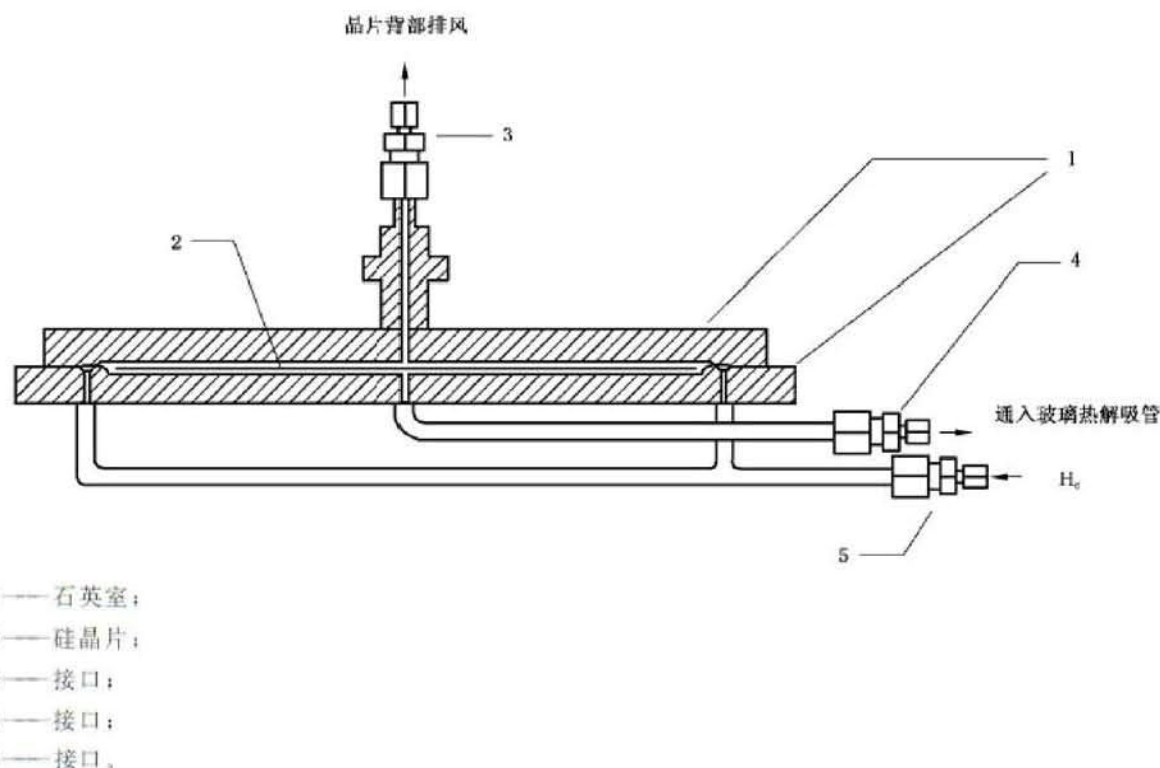


图 2 石英室示意图

7 试样制备和操作步骤

7.1 方法 1

7.1.1 样品的处理和制备

7.1.1.1 在任何时候都不要用手去接触样品以避免二次沾污。在样品制备过程中应使用不锈钢镊子。在接触样品前用丙烷火焰灼烧镊子、称样舟及其他附件。

7.1.1.2 在快速退火装置或是马弗炉中热解吸空白晶片上的所有有机物,快速退火装置的温度应为 900 °C,保持 15 s,马弗炉温度为 700 °C,保持 30 min。在空气或氧气氛围中加热晶片表面会形成一层不含有机物的致密二氧化硅层。将热解吸处理的空白晶片直接放在陪氏培养皿中并用不含有机物的铝箔包裹好。

7.1.2 晶片的解吸

7.1.2.1 将清洁的符合 ASTM D6196 要求的热解吸试样管放在晶片解吸管中。

7.1.2.2 打开晶片热解吸炉的温控器开关,等待炉温到达 275 °C。

7.1.2.3 将样品晶片沿着事先划好的切割线制成宽度为 5 mm~7 mm 的条。分析所需试样晶片的大小和原晶片的尺寸有关。对于 100 mm 的晶片,需要总面积的一半。更大的晶片(更大的表面积)能用来提高测试的灵敏度。

7.1.2.4 将准备好的晶片条放到晶片解吸管中。晶片解吸管的一端连接热解吸试样管,另一端通入氮气,流速为 15 mL/min~100 mL/min。

7.1.2.5 将晶片解吸管放入烘箱 275 °C, 加热 30 min。该过程使挥发性的有机物从晶片上解吸下来并收集在热解吸试样管中。

7.1.2.6 将热解吸试样管的两头密封, 放入热解吸池中。如果热解吸-气相色谱系统是自动的, 则可以用盖子盖严。试样管禁止打开暴露在实验室的大气中。试样管的盖子应该由气密性好的惰性材料制成, 比如聚四氟乙烯(PTFE), 或者不锈钢。

7.1.2.7 每天最后分析空白晶片。采用与样品晶片同样的程序处理空白晶片。检测报告中同时出具空白晶片和样品晶片的检测数据。

7.1.3 气相色谱分析

7.1.3.1 将装有已解吸出有机物的热解吸试样管放入热解吸池中。将有关样品信息输入电脑, 并且启动气相色谱仪。

7.1.3.2 在解吸的开始阶段, 往热解吸试样管通入氦气, 然后加热, 将目标有机物解吸并吹扫到冷阱中进行富集。以下两条是加热热解吸试样管的具体条件。当吸收介质是石墨时, 加热到 400 °C 并保持 15 min。当吸收介质是聚 2,6-二苯基-对氧化亚苯时, 加热到 270 °C 并保持 15 min。冷阱的参数, 如吸附剂, 标称温度, 等应该选择适当条件以保证各目标组分的可靠定量, 比如, 冷阱温度为 -30 °C。ASTM D6196 规定了测试解吸效率和分析物恢复的方法。最后将冷阱快速升温至 300 °C 以释放出目标有机物到气相色谱仪中。使用更大尺寸的样品能够提高测试的灵敏度, 但是必须加水封。因此, 可以使用一种装有吸收介质的低温冷阱, 并且保持温度在 0 °C 以上, 防止水封结冰。

7.1.3.3 分离从热解吸试样管中获得的挥发性有机物需要合适的程序升温。如以下所示: 对于精确分析, 采用涂有聚二甲基硅氧烷的分离柱(长 60 m, 直径 0.25 mm, 涂层厚度 0.25 μ m), 柱温从 40 °C 到 280 °C, 升温速率为 10 °C/min 并在 280 °C 保持 16 min。对于快速分析, 采用涂有聚二甲基硅氧烷的分离柱(长 25 m, 直径 0.32 mm, 涂层厚度 0.52 μ m), 柱温从 30 °C 到 265 °C, 升温速率为 12.5 °C/min 并在 265 °C 保持 16 min。

7.1.3.4 采用正十六烷作为有机物总量分析的标准物。采用磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)或者磷酸三丁酯(TBP)作为有机磷分析的标准物(见 6.1.1)。这些标准物都通过干净的热解吸试样管进入气相色谱。两点计算法可以检验仪器状态, 采用两种不同浓度的正十六烷或者两种不同浓度的 TCEP 或 TBP。这种测试至少一周一次。

7.1.4 定量分析

7.1.4.1 以下所有的峰面积都用来测定有机物总量。样品晶片(As)包含的所有有机污染物是从 GC-AED, FID, 或者质谱仪上得到的所有峰积分面积的总和。空白晶片(Ab)及标准物(Ac)的计算方法也相同。

7.1.4.2 以下所有的峰面积都用来测定有机磷总量(TP)。样品晶片(As)包含的有机磷总量是从 GC-磷离子选择检测其上得到的所有峰积分面积的总和。空白晶片(Ab)及标准物(Ac)的计算方法也相同。

7.1.4.3 在分析之前, 称量每个待测样品的总质量以及不做测试部分的质量。这些数据用来计算有机污染物总量和有机磷总量(TP)。

7.2 方法 2

7.2.1 样品的处理和制备

7.2.1.1 在任何时候都不要用手去接触样品以避免二次沾污。在样品制备过程中应使用不锈钢镊子。在接触样品前用丙烷火焰灼烧镊子、称样舟及其他附件。

7.2.1.2 在石英室中热解吸空白晶片上的所有有机物, 700 °C 加热 30 min。通常, 采用氦气为吹扫气。在空气或氧气氛围中加热晶片表面会形成一层不含有机物的致密二氧化硅层。

7.2.2 晶片的解吸

7.2.2.1 将分析信息输入石英室, 冷阱和气相色谱。等待系统稳定后, 将样品晶片放入石英室中, 开始分

析。通入氦气,将石英室从初始的温度(40℃或更低)加热到400℃,升温速率为10℃/min~30℃/min,并保持15 min。将样品含有的挥发物吹扫并吸收在玻璃热解吸管中。

7.2.2.2 每天至少测量一片空白晶片,数据和样品数据一起出具。

7.2.3 气相色谱分析

7.2.3.1 加热玻璃热解吸管将目标有机物吹扫到冷阱中。具体条件如下:当吸收介质是石墨时,加热到400℃并保持15 min。当吸收介质是聚2,6-二苯基-对氧化亚苯时,加热到270℃并保持15 min。

7.2.3.2 冷阱的参数,如吸附剂,标称温度等应该选择适当条件以保证各目标组分的可靠定量,比如,冷阱温度为-130℃。ASTM D6196指出了测试解吸效率和分析物恢复的方法。最后将冷阱快速升温至300℃以释放出目标有机物到气相色谱仪中。

7.2.3.3 分离从玻璃热解吸管中获得的挥发性有机物需要合适的程序升温。如以下所示:对于精确分析,采用涂有聚二甲基硅氧烷的分离柱(长60 m,直径0.25 mm,涂层厚度0.25 μm),柱温从40℃到280℃,升温速率为10℃/min并在280℃保持16 min。对于快速分析,采用涂有聚二甲基硅氧烷的分离柱(长25 m,直径0.32 mm,涂层厚度0.52 μm),柱温从30℃到265℃,升温速率为12.5℃/min并在265℃保持16 min。

7.2.3.4 采用正十六烷作为有机物总量分析的标准物。采用磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)或者磷酸三丁酯(TBP)作为有机磷分析的标准物(见6.1.1)。这些标准物都通过干净的热解吸试样管进入气相色谱。两点算法可以检验仪器状态,采用两种不同浓度的正十六烷或者两种不同浓度的TCEP或TBP。这种测试至少一周一次。

7.2.4 定量分析

7.2.4.1 以下所有的峰面积都用来测定有机物总量。样品晶片(As)包含的所有有机污染物是从GC-AED, FID, 或者质谱仪上得到的所有峰积分面积的总和。空白晶片(Ab)及标准物(Ac)的计算方法也相同。

7.2.4.2 以下所有的峰面积都用来测定有机磷总量(TP)。样品晶片(As)包含的有机磷总量是从气相色谱-磷离子选择检测器上得到的所有峰积分面积的总和。空白晶片(Ab)及标准物(Ac)的计算方法也相同。

7.2.4.3 在分析之前,称量每个待测样品的总质量以及不做测试部分的质量。这些数据用来计算有机污染物总量和有机磷总量(TP)。

8 结果计算

8.1 方法1

8.1.1 有机污染物总量的计算

8.1.1.1 当使用AED或者FID时,按式(1)计算:

$$TC = \frac{A_s - A_b}{A_c} \cdot \frac{W_c \times 10^{-9}}{MW_c} \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{1}{S_w \cdot F} \times 16 \quad \text{.....(1)}$$

式中:

TC——有机碳总数,C原子数/cm²;

A_s——从GC-AED或GC-FID谱图得到的样品晶片含碳化合物峰面积积分总和;

A_b——从GC-AED或GC-FID谱图得到的空白晶片含碳化合物峰面积积分总和,在计算中是否扣除空白值(A_b)是可以选择的;

A_c——从GC-AED或GC-FID谱图得到的标准物含碳化合物峰面积积分总和;

W_c——标准C₁₆的进样量,单位为纳克(ng);

MW_c——正十六烷的分子量,226.45;

S_w——样品晶片的总面积(双面),单位为平方厘米(cm²);

F ——转换因子 $= (W_T - W_U) / W_T$;

W_T ——晶片的总质量,单位为克(g);

W_U ——未用于检测的晶片质量,单位为克(g)。

8.1.1.2 当使用 MS 时,按式(2)计算:

$$TO = \frac{A_s - A_b}{A_c} \cdot W_c \times \frac{1}{S_w \cdot F} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$TO(C_{18})$ ——有机污染物总量,单位为纳克每平方厘米(ng/cm^2);

A_s ——从 GC-MS 谱图得到的样品晶片含碳化合物峰面积积分总和;

A_b ——从 GC-MS 谱图得到的空白晶片含碳化合物峰面积积分总和;

A_c ——从 GC-MS 谱图得到的标准物含碳化合物峰面积积分总和;

W_c ——标准 C_{18} 的进样量,单位为纳克(ng);

S_w ——样品晶片的总面积(双面),单位为平方厘米(cm^2);

F ——转换因子 $= (W_T - W_U) / W_T$;

W_T ——晶片的总质量,单位为克(g);

W_U ——未用于检测的晶片质量,单位为克(g)。

注:质谱扫描范围从 33 到 700 质荷比。

8.1.2 有机磷总量的计算(TP),按式(3)计算:

$$TP = \frac{A_s - A_b}{A_p} \cdot \frac{W_p \times 10^{-9}}{MW_p} \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{1}{S_w \cdot F} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

TP ——磷总数,P 原子数/ cm^2 ;

A_s ——从 GC-磷选择性检测器谱图得到的样品晶片含磷化合物峰面积积分总和;

A_b ——从 GC-磷选择性检测器谱图得到的空白晶片含磷化合物峰面积积分总和;

A_p ——从 GC-磷选择性检测器谱图得到的标准物含磷化合物峰面积积分总和;

W_p ——标准物(TCEP 或 TBP)的进样量,单位为纳克(ng);

MW_p ——标准物的分子量,TCEP=285.49 或 TBP=266.3;

S_w ——样品晶片的总面积(双面),单位为平方厘米(cm^2);

F ——转换因子 $= (W_T - W_U) / W_T$;

W_T ——晶片的总质量,单位为克(g);

W_U ——未用于检测的晶片质量,单位为克(g)。

8.2 方法 B

8.2.1 有机污染物总量的计算

8.2.1.1 当使用 AED 或者 FID 时,按式(4)计算:

$$TC = \frac{A_s - A_b}{A_c} \cdot \frac{W_c \times 10^{-9}}{MW_c} \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{1}{S_w} \times 16 \dots\dots\dots(4)$$

式中:

TC ——有机碳总数,C 原子数/ cm^2 ;

A_s ——从 GC-AED 或 GC-FID 谱图得到的样品晶片含碳化合物峰面积积分总和;

A_b ——从 GC-AED 或 GC-FID 谱图得到的空白晶片含碳化合物峰面积积分总和;

A_c ——从 GC-AED 或 GC-FID 谱图得到的标准物含碳化合物峰面积积分总和;

W_c ——标准 C_{18} 的进样量,单位为纳克(ng);

MW_c ——正十六烷的分子量=226.45;

S_w ——样品晶片的单面面积,单位为平方厘米(cm^2)。

8.2.1.2 当使用 MS 时,按式(5)计算:

$$TO = \frac{A_s - A_b}{A_c} \cdot W_c \times \frac{1}{S_w} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

TO(C₁₆)——有机污染物总量,单位为纳克每平方厘米(ng/cm²);

A_s——从 GC-MS 谱图得到的样品晶片含碳化合物峰面积积分总和;

A_b——从 GC-MS 谱图得到的空白晶片含碳化合物峰面积积分总和;

A_c——从 GC-MS 谱图得到的标准物含碳化合物峰面积积分总和;

W_c——标准 C₁₆的进样量,单位为纳克(ng);

S_w——样品晶片的单面面积,单位为平方厘米(cm²)。

8.2.2 有机磷总量的计算(TP),按式(6)计算:

$$TP = \frac{A_s - A_b}{A_p} \cdot \frac{W_p \times 10^{-9}}{MW_p} \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{1}{S_w} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

TP——有机磷总数,P 原子数/cm²;

A_s——从 GC-磷选择性检测器谱图得到的样品晶片含磷化合物峰面积积分总和;

A_b——从 GC-磷选择性检测器谱图得到的空白晶片含磷化合物峰面积积分总和;

A_p——从 GC-磷选择性检测器谱图得到的标准物含磷化合物峰面积积分总和;

W_p——标准物(TCEP 或 TBP)的进样量,单位为纳克(ng);

MW_p——标准物的分子量,TCEP=285.49 或 TBP=266.3;

S_w——样品晶片的单面面积,单位为平方厘米(cm²)。

9 精密度

该方法单一实验室测量精密度为 6%(RSD)。

10 报告

测量报告应包括如下内容:

- 样品的名称、尺寸、历史(包括样品的接收、包装是否完好)、晶片的解吸面(前、后或是双面)。(运输过程经常会增加或减少有机物。)如果是鉴定晶片,则需要写明制备方法和存放环境,定位是否水平或垂直,时间,流量等。
- 分析的数据、分析方法、晶片的解吸时间和温度,吹扫气体。
- 使用的仪器。
- 操作者。
- 分析结果。
- 有机污染物总量,C 原子数/cm²(当使用 AED 或者 FID 时),或者相当于 ng C₁₆(正十六烷)/cm²(当使用 MS 时)。
- 有机磷总数,P 原子数/cm²。
- 空白晶片数据。空白晶片应该是经过与样品晶片同样的处理过程。

附 录 A
(资料性附录)

SEMI MF 1982-1103 中的精密度和偏差

A.1 精密度:测试方法的精密度用标准物的测量重复性来表征。方法的准确度用标准物的回收率来表征。

A.2 偏差:未证实。

附 录 B

(资料性附录)

本标准章条编号与 SEMI MF 1982-1103 章条编号对照表

表 B.1 本标准章条编号与 SEMI MF 1982-1103 章条编号对照

本标准章条号	对应的 SEMI MF 1982-1103 标准章条编号
1	2
2	3
3	4
4	5
5	—
6	6
7	7
8	8
9	10
10	9